

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3070997号
(P3070997)

(45) 発行日 平成12年 7 月31日 (2000. 7. 31)

(24) 登録日 平成12年 5 月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 0 1 D 63/00
19/00
63/02

5 0 0

B 0 1 D 63/00
19/00
63/02

5 0 0
H

請求項の数 7 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-252982
(22) 出願日 平成3年9月3日 (1991. 9. 3)
(65) 公開番号 特開平5-57152
(43) 公開日 平成5年3月9日 (1993. 3. 9)
審査請求日 平成9年11月20日 (1997. 11. 20)

(73) 特許権者 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地
(72) 発明者 熊見 和久
大阪府堺市浜寺南2-140-1
(74) 代理人 100090686
弁理士 飯田 充生

審査官 谷口 博

(56) 参考文献 特開 平2-268815 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.⁷, D B 名)

B01D 63/00 500

B01D 63/02

J I C S T ファイル (J O I S)

W P I (D I A L O G)

(54) 【発明の名称】 膜分離モジュールおよびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケース内を一次側と二次側とに区画する膜を備えた膜分離モジュールであって、前記ケースと膜の端部とを接着封止する封止部が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤で形成されている膜分離モジュール。

【請求項2】 複数の中空糸膜からなる中空糸束と、この中空糸束を収容するケースと、前記中空糸膜の両端面のうち少なくとも一方の端面が開口し、かつ前記端面開口側の中空糸束の端部とケースの端部とが接着封止された封止部とを備えた膜分離モジュールであって、前記封止部が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤で形成されている中空糸型膜分離モジュール。

【請求項3】 膜又は中空糸膜が、オレフィン系ポリマ

2

ー又はフッ素含有ポリマーで形成されている請求項1又は2記載の膜分離モジュール。

【請求項4】 封止部の膜又は中空糸膜外面が、封止剤により侵蝕されている請求項1又は2記載の膜分離モジュール。

【請求項5】 ケース内に膜を配し、前記ケースと膜の端部とを、ビスフェノールA型エポキシ樹脂および芳香族アミンを含む封止剤で接着封止する膜分離モジュールの製造方法。

【請求項6】 複数の中空糸膜からなる中空糸束をケース内に収容し、前記中空糸膜の両端面のうち少なくとも一方の端面を開口させた状態で、端面開口側の中空糸束の端部とケースの端部とを封止剤により接着封止する膜分離モジュールの製造方法であって、前記封止部として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンと

を含む封止剤を用いる中空糸型膜分離モジュールの製造方法。

【請求項7】 膜又は中空糸膜が、オレフィン系ポリマー又はフッ素含有ポリマーで形成されている請求項5又は6記載の膜分離モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液体の脱気などに利用できる膜分離モジュールおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 逆浸透法、限外濾過法などにおいては、種々の膜分離モジュール、特に中空糸型膜分離モジュールが汎用されている。この中空糸型膜分離モジュールの基本的構造は、多数の中空糸膜からなる中空糸束と、この中空糸束を収容するケースと、中空糸膜の端面を開口させた状態で、前記中空糸束とケースとを封止剤により封止する封止部とで構成されている。

【0003】 一方、中空糸型膜分離モジュールによる分離操作は、一次側から高压下で中空糸膜に流体を供給し、流体中の所定の成分を中空糸膜を通じて選択的に二次側に透過させ、非透過成分を濃縮している。また、透過効率を高めるためには、加熱流体を供給するのが有利である。このような中空糸型膜分離モジュール、特に封止部には圧力履歴、熱履歴が作用するので、モジュールには、中空糸束とケースとの間の高い封止性が要求される。そこで、前記封止部は、通常、エポキシ系接着剤やウレタン系接着剤により形成されている。特に耐熱性が要求される場合には、エポキシ系接着剤が汎用されている。

【0004】 しかし、ポリオレフィンやフッ素含有ポリマーで中空糸膜を形成すると、これらのポリマーの表面エネルギーが小さいので、前記の接着剤を用いても、封止性が損われ易い。このことは、前記接着剤で封止しても、中空糸膜を封止部から容易に引抜くことができることから確認できる。また、中空糸膜を強酸化剤又は強アルカリなどの薬品で表面処理し、中空糸膜と接着剤との接着強度を高めることも可能である。しかし、この方法は、中空糸膜が薬品により汚染されるので、特定の成分を選択的に膜分離する膜分離モジュールには適用し難い。

【0005】 特開平3-68427号公報には、複数のフッ素系多孔質中空分離膜の端面において膜内微細孔の50%以上をポッティング材で埋めた膜分離モジュールが提案されている。この膜分離モジュールは、フッ素系多孔質中空分離膜の表面を、表面張力が小さな有機溶剤で処理し、フッ素系多孔質中空分離膜の微細孔内に有機溶剤を保持させた後、この状態でポッティング材を適用し、ポッティング材を微細孔内に侵入させることにより製造されている。

【0006】 しかし、この方法で使用される有機溶剤は揮散性を示すため、処理条件により、微細孔内の有機溶剤が過少であったり、過剰となる場合があり、高い封止性を確実に付与できない場合がある。しかも、有機溶剤で処理するため、中空分離膜が汚染される。

【0007】 これらの問題は、中空糸膜に限らず、平膜などの分離膜でも同様に生じる。

【0008】 従って、本発明の目的は、分離膜を表面処理することなく、低エネルギー表面を有する膜であっても分離膜とケースとを確実にかつ強固に封止できる膜分離モジュールおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【発明の構成】 本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討の結果、硬化剤として芳香族アミンを含むビスフェノールA型エポキシ系接着剤を用いて分離膜の端部を封止すると、ポリオレフィンやフッ素含有ポリマーからなる膜であってもその表面が侵蝕され、膜とケースとの接着強度、封止性が著しく増大することを見だし、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明は、ケース内を一次側と二次側とに区画する膜を備えた膜分離モジュールであって、前記ケースと膜の端部とを接着封止する封止部が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤で形成されている膜分離モジュールを提供する。

【0011】 本発明は、複数の中空糸膜からなる中空糸束と、この中空糸束を収容するケースと、前記中空糸膜の両端面のうち少なくとも一方の端面が開口し、かつ前記端面開口側の中空糸束の端部とケースの端部とが接着封止された封止部とを備えた膜分離モジュールであって、前記封止部が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤で形成されている中空糸型膜分離モジュールを提供する。

【0012】 また、本発明は、ケース内に膜を配し、前記ケースと膜の端部とを、ビスフェノールA型エポキシ樹脂および芳香族アミンを含む封止剤で接着封止する膜分離モジュールの製造方法を提供する。

【0013】 本発明は、複数の中空糸膜からなる中空糸束をケース内に収容し、前記中空糸膜の両端面のうち少なくとも一方の端面を開口させた状態で、端面開口側の中空糸束の端部とケースの端部とを封止剤により接着封止する膜分離モジュールの製造方法であって、前記封止部として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤を用いる中空糸型膜分離モジュールの製造方法を提供する。

【0014】 前記中空糸膜は、低エネルギー表面を有するポリマー、特にオレフィン系ポリマー又はフッ素含有ポリマーで形成されているのが好ましい。

【0015】 また、封止部の膜外面は封止剤により侵蝕されているのが好ましい。

【0016】以下、必要に応じて本発明の膜分離モジュールを図面を参照しつつ説明する。

【0017】図1は本発明の中空糸型膜分離モジュールの一例を示す概略断面図、図2は本発明の中空糸型膜分離モジュールの要部を示す概略拡大断面図である。

【0018】前記中空糸型膜分離モジュールは、複数の中空糸膜1からなる中空糸束2と、この中空糸束2を収容するケース3とを備えている。前記ケース3は、中空筒状のケース本体4と、このケース本体4の両端開口部を閉塞する蓋体5a、5bとで構成されている。

【0019】一方の蓋体5aには、液体を供給する供給口6aが形成され、他方の蓋体5bには、前記中空糸膜1を透過しなかった濃縮成分を流出させるための流出口6bが形成されている。さらに、前記ケース本体4には、前記中空糸膜1を透過側、すなわち二次側に選択的に透過した成分を流出させる流出口7a、7bが形成されている。

【0020】前記中空糸束2の両端部とケース3とは、封止部8で接着封止されている。また、中空糸束2の各中空糸膜1の両端面は開口している。

【0021】なお、図に示す例では、中空糸膜の両端面が開口しているが、中空糸膜は、両端面のうち少なくとも一方の端面が開口していればよい。例えば、複数の中空糸膜の一方の端部は、端面が開口した状態で封止部で接着封止され、中空糸膜の他方の端部の中空部は閉塞されていてもよい。この場合、ケースは、一方の端部が閉塞し、かつ流体の供給口と、中空糸膜を透過しなかった成分の流出口とを備えたケース本体と、このケース本体の他方の端部を閉塞し、かつ中空糸膜を透過した成分の流出口を備えた蓋体とで構成してもよい。

【0022】さらに、膜分離に際しては、前記とは逆に、蓋体5bの流出口6bから流体を供給してもよく、ケース本体4の流出口7a、7bの一方から流体を供給し、他方の流出口から非透過成分である濃縮流体を流出させ、蓋体5aの供給口6aから透過成分を流出させてもよい。

【0023】ケース3の材質は特に制限されず、プラスチックや金属などであってもよい。さらに、ケース3は必要に応じて、前記流出口7a、7bを通じて、透過側が減圧可能であってもよく、通気可能な減圧可能なチャンバ内に配設されていてもよい。

【0024】前記中空糸膜1は、通常多孔質である。中空糸膜を構成するポリマーとしては、例えば、酢酸セルロースなどのセルロース系ポリマー；ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィン系ポリマー；ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、テ

トラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素含有ポリマー；ポリ塩化ビニル；アクリロニトリル系ポリマー；アクリル系ポリマー；シリコン樹脂；ポリアミド；ポリイミド；ポリエーテルサルホン；ポリサルホン；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェニレンスルフィド；ポリアリレート；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリカーボネート；ポリビニルアルコール系ポリマーなどが例示される。

【0025】本発明は、低エネルギー表面を有するポリマーで形成された中空糸膜などの膜に好適に適用される。低エネルギー表面を有するポリマーには、前記オレフィン系ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが含まれる。これらのポリマーのなかで、オレフィン系ポリマー、特にポリプロピレンなどが好ましい。このようなポリマーからなる多孔質中空糸膜などの膜は一般的に接着剤との接着強度が小さい。

【0026】そこで、本発明では、前記封止部8をビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤で形成する。なお、芳香族アミンはビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化剤として機能する。

【0027】ビスフェノールA型エポキシ樹脂は単独又は二種以上の混合物として使用できる。さらにビスフェノールA型エポキシ樹脂は、慣用の反応性希釈剤、例えば、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどの単官能反応性希釈剤、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの多官能反応性希釈剤と併用してもよい。

【0028】芳香族アミンとしては、例えば、2,4-ジアミノトルエン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミンなどの単環式芳香族ジアミン；3,5-ジアミノ-4-クロロ安息香酸アルキルエステル；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミノジフェニルメタン；4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなどのジアミノジフェニルスルホン；4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが例示される。これらの芳香族アミンは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。また、芳香族アミンは、芳香族アミン以外の直鎖アミン、ポリアミン、例えばヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどと併用してもよい。

【0029】前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香

香族アミンとの割合は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ当量、芳香族アミンの構造やアミノ基の数などに応じて、中空糸膜1に対する密着性を損なわない範囲で適宜に選択できる。前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとの割合は、例えば、エポキシ基に対するアミノ基の当量比が0.3～1.1、好ましくは0.5～1.1程度である。

【0030】なお、封止剤の粘度は、封止部への注入性を損わない範囲、例えば、50～1000cps、好ましくは100～400cps程度である。また、封止剤は、必要に応じて有機溶媒、例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル類、ケトン類、エーテル類やこれらの混合溶媒を含んでいてもよい。

【0031】このような封止剤で封止部を形成すると、芳香族アミンが中空糸膜に対して浸蝕性が高く、侵蝕された中空糸膜外面の侵蝕部に封止剤が侵入するため、低エネルギー表面の中空糸膜であっても容易かつ強固に封止部で固定できる。このことは、中空糸膜の半径方向に封止部を切断し、切断面を観察すると、中空糸膜の外表面が侵蝕され、中空糸膜の外面に凹凸部が形成されることから確認できる。封止剤による中空糸膜の侵蝕の程度は、中空糸膜を封止部に強固に固定できる範囲であればよく、約0.5μm以上、特に1μm以上であるのが好ましい。中空糸膜の侵蝕の程度が、例えば、中空糸膜の厚みの0.01～3%、好ましくは0.1～1%程度であれば、中空糸膜を封止部で確実かつ強固に固定できる。

【0032】このような膜分離モジュールでは、中空糸膜を封止部から引抜こうとすると、中空糸膜が切断する。しかも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化剤として芳香族アミンを用いるので耐熱性も高く、加熱流体から所定の成分を膜分離する上でも好適である。

【0033】このような中空糸型膜分離モジュールは、複数の中空糸膜からなる中空糸束をケース内に収容し、前記中空糸膜の両端面のうち少なくとも一方の端面を開口させた状態で、端面開口側の中空糸束の端部とケースの端部とを封止剤により接着封止する方法で製造できる。

【0034】前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤を注入する方法としては、慣用の方法、例えば、ケースを回転させながら、中空糸束とケースとの端部に注入する遠心注入法などが採用できる。

【0035】注入した封止剤を加熱硬化させることにより、中空糸膜が封止部に強固に固定された膜分離モジュールが得られる。加熱硬化温度は、芳香族アミンの種類により異なるので一律に決定できないが、通常、常温～150℃程度である。

【0036】本発明は、中空糸膜を備えた中空糸型膜分

離モジュールに限らず、ケース内に配された平膜やチューブを備えた膜分離モジュールにも適用できる。また、膜分離モジュールは、ケースと膜とを備えている限り、管型モジュール、スパイラル型モジュール、平板型モジュール、ブリーツ型モジュールなどであってもよい。これらの膜分離モジュールにおいて、膜の端部とケースとをビスフェノールA型エポキシ樹脂および芳香族アミンを含む封止剤で接着封止すればよい。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂および芳香族アミンを含む封止剤は、膜の外表面を侵蝕するので、分離膜同士の接合にも利用できる。

【0037】本発明の膜分離モジュールは、例えば、液体の膜分離、液体から気体成分の膜分離などに利用できる。

【0038】

【発明の効果】本発明の膜分離モジュールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と芳香族アミンとを含む封止剤により封止部が形成されているので、表面処理することなく、低エネルギー表面を有する膜であっても膜とケースとを確実かつ強固に封止でき、耐久性が高い。

【0039】また、本発明の方法によれば、前記の如き優れた特性を有する膜分離モジュールを簡便かつ容易に製造できる。

【0040】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0041】実施例1

ポリサルホン樹脂製円筒状ケース（内径40mm、外径46mm）に、ポリプロピレン製中空糸膜（内径240μm、外径300μm）600本からなる中空糸束を挿入した。ケースと中空糸束の両端部に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ（株）製、エピコート815〕80重量部、4，4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部、およびm-キシリレンジアミン10重量部からなるビスフェノールA型エポキシ樹脂系封止剤を遠心注入し、40℃で3時間硬化させた後、120℃でさらに5時間加熱し硬化させることにより、膜分離モジュールを作製した。

【0042】そして、中空糸膜の半径方向に封止部を切断し、切断面を観察したところ、中空糸膜の外表面が1μm以上侵蝕されていると共に、侵蝕部に封止剤が侵入していた。また、モジュールを分解し、封止部から中空糸膜を引抜こうとしたところ、中空糸膜が封止部との界面で切断した。

【0043】実施例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ（株）製、エピコート807〕88重量部、p-フェニレンジアミン6重量部、およびヘキサメチレンジアミン6重量部からなるビスフェノールA型エポキシ樹脂系封止剤を用いる以外、実施例1と同様にして膜分離モジュ

ールを作製したところ、中空糸膜の外表面が $1\mu\text{m}$ 以上侵蝕されていると共に、封止剤が浸蝕部に侵入していた。また、モジュールを分解し、封止部から中空糸膜を引抜こうとしたところ、中空糸膜が封止部との界面で切断した。

【0044】比較例

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ（株）製、エピコート815〕65重量部、アミド系硬化剤〔ヘンケル社製、パーサミド140〕を用いる以外、実施例と同様にして中空糸型膜分離モジュールを作製したところ、中空糸膜は殆ど侵蝕されていなかった。また、実施例と同様にして、中空糸膜に引張り力を作用

させたところ、中空糸膜を封止部から容易に引抜くことができた。

【図面の簡単な説明】

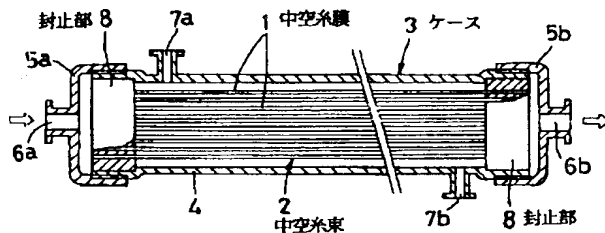
【図1】本発明の中空糸型膜分離モジュールの一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の中空糸型膜分離モジュールの要部を示す概略拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1…中空糸膜
- 2…中空糸束
- 3…ケース
- 8…封止部

【図1】



【図2】

